

French Patent No. 1,026,773  
Application filed: 18 July 1950  
Granted: 11 February 1953  
Published: 4 May 1953  
Farbenfabriken Bayer, Germany

A process for the production of insoluble coatings on textile fabrics

This invention relates to improvements in processes for printing and finishing textile fabrics with a view to conferring water-repellency properties on them, and more particularly it relates to a novel printing paste.

In known processes for printing and dyeing fabrics with colour pigments, ready-made film-forming compositions are generally used as binders. These binders have to be water-insoluble in order to fix the pigments in a wash-proof manner. Consequently, the film-forming materials are used in printing and padding pastes either as solutions in organic solvents or in the form of aqueous suspensions or emulsions in an organic-aqueous medium. The additional use of organic solvents gives rise to many disadvantages for dyeing and printing operations. Also, printing and padding pastes containing film-forming agents in the form of pure aqueous emulsions are not sufficiently stable and they additionally have the disadvantage that the binder does not penetrate sufficiently deeply into the fibres because the emulsions separate as soon as they come into contact with the fabric. This results in an impairment of fastness properties.

The patent application filed in France on 14 December 1949 under No. 582,257 describes a printing paste for fabrics which gives insoluble coatings and is prepared by reacting polymers containing amino and imino groups based on unsaturated esters, with polyfunctional compounds that are capable of reacting with an amino or imino group.

**BEST AVAILABLE COPY**

The Applicants have now found that the process for producing insoluble coatings can be used more widely.

The object of the present invention is a process for the production of insoluble coatings on textiles, consisting in applying, as binders, to the textiles an aqueous solution of compounds that contain amino or imino groups and are soluble in water as such or in the form of their salts, and rendering these compounds insoluble by reaction with a polyfunctional compound whose functional groups are capable of reacting with amino or imino groups.

Suitable binders are compounds that contain at least two primary or secondary amino groups and which, either as such or in the form of their salts, are just soluble in water, their solubility being selected such that it can be easily and completely abolished by a cross-linking reaction.

It is necessary to produce on the fabric an insoluble film based on high-molecular-weight compounds, this film preferably being fixed within the fabric. Advantageously, use is made of reactive compounds which are not excessively macromolecular, since compounds with excessively high molecular weights will not penetrate the fabric sufficiently.

The required effect can be obtained with various polyamines and various agents that can cause cross-linking. Among the polyamines, there may be used those that have a relatively high molecular weight and the solubility characteristics mentioned hereabove. As the lower limit, the minimum molecular weight is about 200. The maximum molecular weight is limited by the point at which the macromolecular polyamine begins to become insoluble. The molecular weight and reactivity of each of the polyamines should be adapted to the molecular weight and reactivity of each of the cross-linking agents. If for example the polyamine has a low molecular weight and contains only a few reactive groups, the cross-linking agent should contain a large number of reactive groups. If the amine is a macromolecular compound, the cross-linking agent can contain fewer reactive groups, or groups that are less reactive. Preferably, polymeric amines obtained by polymerisation are used.

Basic groups can be introduced into the polymers in various ways, for example, by incorporating in the latter, via polymerisation, compounds that are capable of reacting with diamines or polyamines in such a way that basic groups remain in the final product. As an example of the many possibilities there can be mentioned the copolymerisation of styrene and acrylic fluoride followed by the reaction of the copolymer product with a diamine, for example methylpropylene diamine in a molecular ratio of 1:1.

Basic polymers can also be obtained by transforming polymers that contain groups capable of undergoing reduction or hydrogenation, for example nitro or nitrile groups, by the action of nascent or catalytically activated hydrogen..

According to US Patent No. 2,122,707 polyvinyl methyl ketones can be rendered basic and water-soluble by reaction with ammonia. These basic resins can be rendered insoluble by heating. When they are cross-linked with bifunctional compounds in accordance with the present invention they are fixed much more effectively and much more quickly.

In addition polyacrylonitrile can be converted into water-soluble derivatives, in all likelihood into basic amidines, by the action of polyamines heated to boiling, for example ethylene diamine.

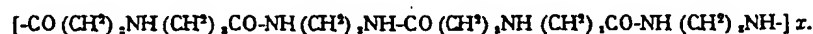
Polyvinyl amines can be obtained by saponifying polymeric vinyl succinamide or polymeric vinyl phthalimide with hydrated hydrazine, using the method of Reynolds (J. Am. Chem. Soc., 69, 4, p. 911).

Basic polyesters can be prepared from isocyanate polyesters by the action of diamines or polyamines.

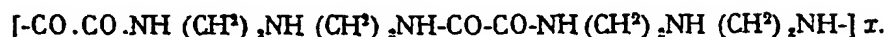
Also useful for carrying out the process of the present invention are high molecular weight compounds in which the halogen atoms can be replaced by amino groups, for example chlorinated polyisobutylenes, chlorinated paraffin hydrocarbons containing from about 12 to 20 carbon atoms.

Another class of compound useful in the present invention is that of the polyimines, that is to say compounds that contain imino groups in their chain and that are accessible by various processes. Polyethyleneimine, for example, is obtained by polymerising ethyleneimine. Ethylene chloride can be condensed with ammonia to give similar polyimines.

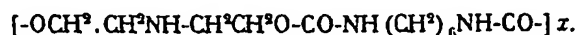
Basic polyamides can also be used as binders. They can be obtained by reacting dicarboxylic or polycarboxylic acids containing imino groups, or their esters with diamines or polyamines, or by the action of diamines or polyamines containing imino groups on dicarboxylic or polycarboxylic acids or their esters. As an example of the first reaction type, there can be mentioned the condensation product obtained from iminodipropionic acid and ethylene diamine, having the formula



For the second type of synthesis, there can be mentioned by way of example the reaction product obtained from an oxalic acid ester and diethylene triamine:

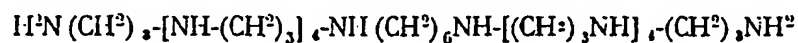


Similarly, there can be used in accordance with the invention basic polyurethanes such as those obtained from N-acetyldiethanolamine and hexamethylene diisocyanate with subsequent cleavage of the acetyl group:



Long-chain compounds containing imino groups can also be prepared by chain formation from high molecular weight polyamines. Polybasic compounds obtained by the gradual addition of bifunctional amines to acrylonitrile and subsequent hydrogenation, can be elongated to form long-chain compounds by reaction with diisocyanates, dicarboxylic acids, dichlorides, diacrylamides and the like.

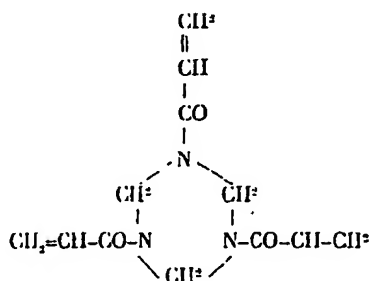
Hexamethylene diamine for example is attached bilaterally to acrylonitrile and is then hydrogenated. The addition of the reaction product to another acrylonitrile molecule and subsequent hydrogenation are repeated as many times as is necessary to obtain the final product corresponding to the formula



which can be lengthened further, for example by reaction with one of the following bifunctional compounds:

- a) oxalyl chloride, oxalacetic acid esters or similar products
- b) Diisocyanates, for example hexane diisocyanate
- c) Diacrylamides for example N-methyldipropylene triamine diacrylamide.

Basic polymers that can be used in accordance with the invention can also be obtained by reacting polybasic compounds with trifunctional compounds such as spermine ( $\omega, \omega'$ -diaminodipropyldiaminobutane) or with the trimeric reaction product obtained from formaldehyde and acrylonitrile (triacryloformal) believed to have the structural formula



The following compounds can also be used as basic binders: basic polysaccharides, for example those known as aminated cellulose, the addition products of ethyleneimine and cellulose, hydrolysed protein materials, for example size, caseine or gelatine which can be hydrolysed, or aminolysed with polyamines.

Other monomeric polyamines that can be used as binders are: the reaction product of epichlorhydrin and ammonia, the products resulting from the hydrogenation of compounds obtained by the action of pentaerythritol on four molecules of acrylonitrile, acrolein, and ammonia or amines, the reaction product of chloroacetaldehyde acetal and ammonia, the reaction products of glyceryl trisulphate and ammonia, the polyamines obtained from di or triallylamine, ammonia and sodium, and the like.

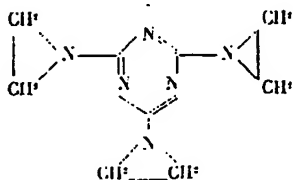
The binders can be used as bases in aqueous solution or in predominantly aqueous solution. However, aqueous solutions of their salts are preferably used in order to prevent any deterioration in the stability of treatment solutions (printing pastes, padding pastes, impregnating pastes etc) due to the premature reaction of the bases with the polyfunctional compounds. As salts there are more particularly useful volatile acid salts because they escape while the impregnated fabrics are being dried, the cross-linking process taking place immediately afterwards. Non-volatile acids can also be used, when the basic groups are liberated by subsequent treatment with alkalies, particularly if such a treatment is used during finishing processes.

As polyfunctional cross-linking agents there can be used any compounds that contain at least two radicals that are capable of reacting with amino or imino groups. Suitable compounds are for example agents that are known as "polyisocyanate formers". The term polyisocyanate formers refers to compounds that are capable of reacting like polyfunctional isocyanates at high temperatures (see French patent No. 876,285). As examples, there can be mentioned the addition products of 1 mole of diisocyanate with 2 moles of a 1,3-diketone or a 1,3-ketone ester such as acetylacetic acid ester or maleic acid ester. Especially useful are the addition products of bisulphites and polyfunctional isocyanates which have the advantage of being water-soluble. Other cross-linking agents are polyfunctional acids such as adipic acid and the condensation products of phenoxyacetic acid with formaldehyde. Instead of acids, use may be made of their low-molecular-weight polyfunctional esters as well as high polymers. There can be mentioned as examples of the first class of compounds: the triphenyl ester of methanetricarboxylic acid and the diphenyl ester of N-cyanoiminodicarboxylic acid. As examples of the second class of compound there can be mentioned polyacrylic acid esters and

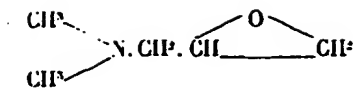
their derivatives. In addition, there can be mentioned polyfunctional aldehydes such as glyoxal and chloromaleic dialdehyde.

Cross-linking agents that are particularly useful for the envisaged purpose are compounds that contain several reactive double bonds to which basic amino or imino groups can be attached, such as for example triacryloformal mentioned hereabove. Also included in the scope of this invention are formaldehyde and its various modified polymers, or compounds capable of releasing formaldehyde, including for example rongalite, that have an especially effective cross-linking action when steamed in a neutral or weakly alkaline medium.

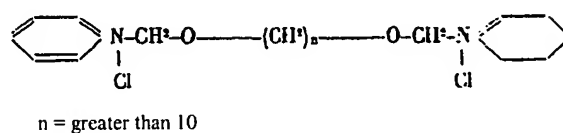
The polyfunctional compounds can also contain different functional groups, such as for example acrolein which contains an unsaturated bond and an aldehyde group. There can also be used acrolein derivatives such as trimeric acrolein, the acetals of acrolein with sugars, and cyclic polyfunctional acrolein derivatives. In addition, there can be cited as cross-linking agents: cyanuric chloride, the reaction product obtained from 1 molecule of cyanuric chloride and 3 molecules of ethyleneimine and having the following formula:



the reaction product of triacryloformal and 2 or 3 molecules of ethyleneimine, the reaction products of phosphoric acid alkyl ester dichlorides and ethyleneimine, the reaction products of disulphochlorides and ethyleneimine, for example obtained from m-phenylene disulphochloride and 2 molecules of ethyleneimine, bis-epoxypropyl ether, acid polyesters obtained from 3 molecules of maleic anhydride and 1 molecule of glycerol, hexamethylol melamine (Helv. Chim. Act. 24/316 E), the reaction product of novolacks with epichlorhydrin, the soluble reaction products of dicyanodiamide with formaldehyde (German patent 671,704), quaternary compounds obtained from glycerol chloroacetic ester, and 3 molecules of the addition product of epichlorhydrin and dimethylamine having the formula



compounds obtained from long-chain dialcohols, formaldehyde and pyridinium chloride having the following formula



the amide of polymethylolpolyacrylic acid and allyl starch.

The process of the invention can be carried out in various ways. When printing with colour pigments, the highly viscous solution of binder, for example the salt of polyethyleneimine with acetic acid, is preferably mixed with the pigment. The aqueous solution of the free base - provided it is sufficiently soluble - can also be mixed with the colour pigment paste first, the mixture neutralised with the acid and the cross-linking agent then added. For a particularly stable printing paste, it is advantageous to select a sparingly-soluble cross-linking agent which is used in a finely-dispersed state so that it cannot react with the binder until it is applied to the fibre.

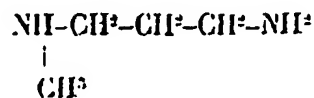
The process of the invention can be used for various purposes and it is more particularly useful for fixing pigments to textile products which can be organic or inorganic, to finish and waterproof fabric, and to prevent fraying, and for sizing papers and fabrics.

The examples following herebelow illustrate the invention without however limiting it in any way; all parts are parts by weight.



#### Example 1

A copolymer containing 90 parts of styrene and 10 parts of acrylic fluoride, and dissolved in 100 parts of benzene was added dropwise to a solution of 30 parts of methylpropylene diamine



in 100 parts of butanol. When the reaction was completed, the solution was steam distilled, the residue washed with water, precipitated with sodium hydroxide solution in a solution made acidic with acetic acid, then washed and dried. The substance thereby prepared contained about 2% of basic nitrogen which could be titrated. It dissolved in dilute acetic acid, producing a slight opalescence.

A printing paste containing

250 parts of tragacanth thickener 65:1000;

400 parts of a 20% solution of basic polystyrene made weakly acidic with acetic acid

200 parts of a 20% colour pigment paste

20 parts of triacryloformal

130 parts of water

was used to print a cotton fabric. After printing, the fabric was dried at 100 °C. The printed design exhibited excellent fastness properties.

#### Example 2

An unsized sheet of paper was immersed in a 20% solution of the basic polystyrene acetate prepared in Example 1, containing 20% of triacryloformal (calculated on the weight of the basic polystyrene) as the cross-linking agent, then drained and dried at 80 °C. As a result of the treatment, the sheet of paper was ink-resistant and ink did not run on the paper.

#### Example 3

160 parts of a polyester prepared from adipic acid and ethylene glycol and having an OH value of 62 and an acid value of 0.6 were dehydrated under vacuum at 130 °C and 30 parts of hexane diisocyanate were added at 100 °C. After stirring for 1 hour (the NCO content was 3.96%, as calculated), the solution was diluted with 160 parts of chloroform and 17 parts of methyl propylenediamine in 100 parts of chloroform were added. The solvent was then removed by distillation and the residue, containing about 1.5% of titratable basic nitrogen was dissolved in water and the calculated quantity of acetic acid to give a 40% paste.

A printing paste having the following composition was applied to a cotton fabric:

350 parts of tragacanth thickener 65:1000

250 parts of a 40% solution of basic polyester made weakly acidic with acetic acid

200 parts of a 20% colour pigment paste

20 parts of triacryloformal and

230 parts of water.

After printing, the fabric was dried at 120 °C. The printed design thereby obtained was light-fast and wash-fast, and the material had a supple handle.

#### Example 4

70 parts of vinylsuccinimide (MP 42 °C) obtained from succinimide and acetylene were mixed with 0.5% benzoyl peroxide and polymerised at 100 °C, with cooling. The pale yellow, brittle polymer was heated for 18 hours at 120 °C with 200 parts of hydrated hydrazine, then precipitated and washed with alcohol. The polybasic compound that was obtained was diluted with the calculated quantity of acetic acid to give a viscous 10% solution.

To a cotton fabric there was applied a printing paste consisting of  
200 parts of tragacanth thickener (65:1000)  
300 parts of a 10% solution of the polyvinylamine acetate prepared above  
250 parts of a 20% pigment paste  
60 parts of triacryloformal and  
190 parts of water.

Once printing had been completed, the printed material was heated for 15 minutes at 100 °C.  
The printed design thereby obtained was lightfast and washfast.

#### Example 5

A polyamine obtained by reacting chloropolyisobutylene (chlorine content 26%) with ammonia under pressure and containing about 2% of basic nitrogen was dissolved in dilute acetic acid and 12% of triacryloformal were added (calculated on the weight of the polyamine). The resulting paste was applied to an artificial schappe silk fabric. After draining, the material was dried at 80 °C. The treated fabric could be dyed in strong blue shades with 3% of Wool Fast Blue BL (Schultz Farbstofftabellen No. 974).

#### Example 6

50 parts of polyacrylonitrile were heated with 500 parts of ethylenediamine at 120 °C for 3 hours until a clear solution was obtained. After eliminating the solvent by distillation and exhausting the residue by washing with acetone, the basic reaction product was dissolved in dilute acetic acid and mixed into paper pulp containing 5% of paper (calculated on the dry weight). A 30% glyoxal solution was then slowly added until the amount of glyoxal (100%) was 10% of the weight of the polyamine. The pulp was drained on a wire and treated in the usual way to make paper. The added polyamine was fixed during heating in the calender. The sheet of paper that was obtained was markedly more resistant to water than an untreated sheet.

#### Example 7

A cotton fabric was printed with a printing paste prepared in the following manner: 50 parts of polyethyleneimine (50%) were made up to 200 parts by dilution with water. 200 parts of Indanthrene Brown BR (cf. Schultz Farbstofftabellen, No. 1227) (20% pigment paste) were mixed into this solution and diluted with 400 parts of water. Thereafter there were added 75 parts of 50% acetic acid and 65 parts of the reaction product of potassium bisulphite and hexanediisocyanate, or in its place, 60 parts of 30% formaldehyde.

After printing, the material was briefly dried and heated for 5 minutes at 100 °C. A brown print was obtained which had excellent all-round fastness properties.

#### Example 8

15 parts of polyethyleneimine were dissolved in 45 parts of hot water. 30 parts of a tragacanth thickener (65:1000) were added to the solution and the whole was made up to 500 parts by dilution with water. 10 parts of Heliogene Blue B (cf. Schultz Farbstofftabellen, 7<sup>th</sup> edition, 2<sup>nd</sup> supplement, page 195) (20% pigment paste) were mixed with 470 parts of water and added to the solution. Thereafter there were added 25 parts of 50% acetic acid and 25 parts of triacryloformal. A cotton fabric was printed with this padding mixture, dried and heated for 5 minutes at 100 °C. A highly uniform dyeing was obtained, with excellent fastness properties.

#### Example 9

A cotton fabric was printed with: 50 parts of 50% polyethyleneimine dissolved in 150 parts of water, 50 parts of methylcellulose, 200 parts of 20% Yellow Hansa G paste (cf. Schulz Farbstofftabellen No. 84), 100 parts of water, 75 parts of 50% acetic acid, 60 parts of sodium acetate dissolved in 120 parts of water, 130 parts of zinc oxide (1:1), and 65 parts of the reaction product of potassium bisulphite and hexane diisocyanate.

When printing was complete, the fabric was briefly dried and heated for 5 minutes at 100 °C.

The material was then introduced into a padding liquor containing:

85 parts of aniline hydrochloride

40 parts of tragacanth thickener (65:1000)

5 parts of aniline oil

220 parts of water

54 parts of potassium ferrocyanide dissolved in 200 parts of water

30 parts of sodium chlorate dissolved in 320 parts of water.

After padding, the material was dried, steamed in the Mather-Platt [machine] and oxidized for one and a half minutes at 50 °C with 3 grams of potassium bichromate and 2 g of soda per litre. Thereafter the material was rinsed and boil-washed with soap. This resulted in a colour resist under aniline black with excellent fastness properties.

#### Example 10

There was prepared a solution containing, per litre: 50 grams of the acetate of the addition product obtained by adding 3 molecules of  $\omega, \omega'$ -diaminodipropylenediaminobutane (spermine)  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  to the reaction product of acrylonitrile and formaldehyde (triacyloformal), 58 parts of glyoxal (30%) or 45 parts of triacyloformal (dissolved in a mixture of water and acetone). A glass fabric was impregnated with this solution, dried and heated at 150 °C. The fabric was then printed in an acid solution containing acetic acid using 1% of Wool Fast Blue BL (cf. Schultz Farbstofftabellen 1931, Vol. 1, No. 974). A strong reddish-blue colour was obtained, with excellent water fastness.

#### Example 11

A cotton fabric was printed with a printing paste containing

150 parts of a basic polyamide obtained from an oxalic acid diethyl ester and dipropylene triamine

170 parts of 30% acetic acid

90 parts of water

200 parts of a 20% colour pigment paste

350 parts of tragacanth thickener and 40 parts of triacryloformal.

After printing, the fabric was dried and heated for 5 minutes at 100 °C. A print having excellent all-round fastness properties was obtained.

#### Example 12

A cotton yarn was passed through a bath having the composition described in Example 4. After draining, it was dried and heated for 10 minutes at 100 °C. An excellent sizing effect was obtained which was water-resistant and especially useful for loom-woven articles.

#### Example 13

A fabric was padded with a solution having the following composition:

200 parts of a basic polyamide obtained from iminodipropionic acid and ethylene diamine (50% solution of acetate in water);

50 parts of 30% formaldehyde, or 35 parts of triacryloformal;

750 parts of water.

After padding, the material was dried and heated for 30 minutes at 100 °C. A wash-resistant finish was thereby obtained.

#### Example 14

A printing paste consisting of

50 parts of 50% polyethyleneimine dissolved in 150 parts of water and neutralised with acetic acid

100 parts of "Heliogen Blue" (20% paste)

150 parts of rongalite C

made up to 1000 parts with water

was printed onto a cotton fabric with a ground of "Cotonerol AB Extra". After printing, the fabric was dried briefly and treated for 5 minutes with saturated steam in a high-speed steamer. Cross-linking was obtained with formaldehyde originating from the rongalite. The fabric was then rinsed and dried. This process furnished light-fast discharge prints.

### Example 15

A wash-resistant plastic coloured reserve under "Blue Variamine" was obtained by:

a. Grounding a fabric with 12 parts per litre of o-hydroxy- $\beta$ -naphthoic acid anilide on a two-roll padding machine and drying;

b. Printing with

350 parts of tragacanth thickener (65:1000)

50 parts of 50% polyethyleneimine dissolved in 150 parts of water

200 parts of a 20% colour pigment paste

65 parts of an addition product of hexamethylene diisocyanate and potassium bisulphite;

100 parts of lactic acid

110 parts of water

and drying;

c. Developing with 20 g/l of the hydrochloride of the diazo compound obtained from 4-amino-4'-methoxydiphenylamine in a single pass through the padding machine, airing briefly and passing the fabric through a hot bath containing 10g/l of sodium bisulphite; after a rinsing step, hot-soaping in a hot alkaline bath containing sodium carbonate, rinsing again, and drying. The colour pigment was fixed partly by drying and partly in the alkaline soap bath.

### Claims

The present invention has as its object

1. A process for the production of insoluble coatings on textile products consisting in applying to the latter with the aid of a printing paste or a padding solution, high-molecular weight compounds that contain amino or imino groups and are soluble in water as such or in the form of their salts, and thereafter causing cross-linking by using polyfunctional compounds capable of reacting with basic groups.

2. An embodiment of the process according to Claim 1 characterised in that there are used the volatile salts of basic compounds with organic acids which escape during drying and cause cross-linking by liberating basic groups;

3. A printing paste containing a binder having a plurality of groups containing basic nitrogen attached to at least one hydrogen atom, and a cross-linking agent having a plurality of radicals capable of reacting with hydrogen atoms attached to the nitrogen atoms.

---



**Procédé pour la production de revêtements insolubles sur des matières textiles.**

Société dite : FARBENFABRIKEN BAYER résidant en Allemagne.

Demandé le 18 juillet 1950, à 14<sup>h</sup> 23<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 11 février 1953. — Publié le 4 mai 1953.

*(Demande de brevet déposée en Allemagne le 3 août 1949, aux noms de  
MM. Otto BAYER et Ernst CAUER. — Déclaration du déposant.)*

La présente invention est relative à des perfectionnements apportés aux procédés d'impression et d'apprêt de matières textiles en vue de conférer à ces dernières la propriété de repousser l'eau, et elle se rapporte plus spécialement à une nouvelle pâte d'impression.

Conformément aux procédés connus d'impression et de teinture des textiles avec des pigments colorants, on utilise, la plupart du temps, comme liants des matières filmogènes toutes faites. On exige de tels liants qu'ils soient insolubles dans l'eau en vue d'obtenir une fixation solide au lavage des pigments. Par conséquent, les matières filmogènes s'emploient dans les pâtes d'impression et de foulardage soit sous la forme de solutions dans des solvants organiques, soit sous la forme de suspensions ou émulsions aqueuses en milieu organique-aqueux. L'emploi additionnel de solvants organiques entraîne beaucoup d'inconvénients pour les opérations de teinture et d'impression. D'autre part, les pâtes d'impression et de foulardage contenant les agents filmogènes sous la forme d'émulsion aqueuses pures n'ont pas une stabilité suffisante et, en plus de cela, présentent le désavantage que le liant ne pénètre pas suffisamment dans la fibre, parce que les émulsions sont désagrégées dès qu'elles viennent en contact avec le tissu. Il en résulte une altération des propriétés de solidité.

Dans la demande de brevet déposée en France le 14 décembre 1949 sous le n° 582.257 est décrite une pâte d'impression pour textiles donnant des revêtements insolubles et préparée par réaction de polymères contenant des groupes amino et imino sur la base d'esters non saturés, avec des composés polyfonctionnels aptes à réagir avec un groupe amino ou imino.

Or, la société demanderesse a trouvé que le procédé pour la production de revêtements inso-

lubles est susceptible de recevoir une application beaucoup plus étendue.

La présente invention a pour objet un procédé pour la production de revêtements insolubles sur des textiles, consistant à appliquer, comme liants, sur les textiles, une solution aqueuse de composés contenant des groupes amino ou imino et solubles dans l'eau comme tels ou sous forme de leurs sels, et à rendre ces composés insolubles par action d'un composé polyfonctionnel dont les groupes fonctionnels sont aptes à réagir avec les groupes amino ou imino,

Des liants appropriés sont des composés qui contiennent au moins deux groupes amino primaires ou secondaires et qui, comme tels ou sous forme de leurs sels, sont tout juste solubles dans l'eau, leur solubilité étant choisie de façon à ce qu'elle puisse être facilement et complètement annulée par une réaction de réticulation.

Il est nécessaire de produire sur la matière textile une pellicule insoluble à base de composés à poids moléculaire élevé, pellicule qui sera de préférence fixée au sein de la matière textile. Il est indiqué d'utiliser des composants réactionnels qui ne soient pas trop macromoléculaires, attendu que des composés à poids moléculaire trop élevé ne pénètrent pas suffisamment dans la matière textile.

L'effet recherché peut être obtenu au moyen de différentes polyamines et de différents agents aptes à provoquer la réticulation. Parmi les polyamines sont envisagées celles qui présentent un poids moléculaire relativement élevé et possèdent les caractéristiques de solubilité indiquées plus haut. Comme limite inférieure doit être envisagé un poids moléculaire minimum de 200 environ. Le poids moléculaire maximum est limité par le début d'insolubilisation de la polyamine macromoléculaire. Le poids moléculaire et la réactivité de chacune des polyamines devront

être adaptés au poids moléculaire et à l'aptitude réactionnelle de chacun des agents provoquant la réticulation. Si, par exemple, la polyamine accuse un faible poids moléculaire et ne comporte que peu de groupes réactifs, l'agent provoquant la réticulation devra renfermer un grand nombre de groupes réactifs. Lorsque l'amine présente le caractère d'un composé macromoléculaire, l'agent provoquant la réticulation peut renfermer moins de groupes réactifs ou des groupes moins réactifs. On utilisera de préférence des amines polymères obtenues par polymérisation.

Des groupes basiques peuvent être introduits de différentes manières dans les polymères, par exemple, en incorporant à ces derniers, par polymérisation, des composés aptes à réagir avec des di-ou polyamines de manière telle que des groupes basiques restent dans le produit final. Comme exemple des nombreuses possibilités est citée l'interpolymérisation de styrène et d'acrylofluorure suivie de la réaction du produit interpolymère avec une diamine, par exemple, la méthyl-propylène-diamine, dans le rapport moléculaire 1 : 1.

D'autre part, on peut transformer en polymères basiques des polymères contenant des groupes aptes à subir une réduction ou hydrogénation, par exemple des groupes nitro ou nitrile, par l'action d'hydrogène naissant ou activé catalytiquement.

Suivant le brevet américain n° 2.122.707 il est possible de rendre basiques et hydrosolubles des polyvinylméthylcétones par réaction avec de l'ammoniaque. Ces résines basiques peuvent être insolubilisées par chauffage. Lorsqu'elles sont réticulées au moyen de composés bifonctionnels conformément à la présente invention, elles se fixent beaucoup mieux et beaucoup plus rapidement.

De plus, du nitrile d'acide polyacrylique peut être transformé en dérivés hydrosolubles —

probablement en amidines basiques — par l'action de polyamines portées à l'ébullition, par exemple d'éthylène-diamine.

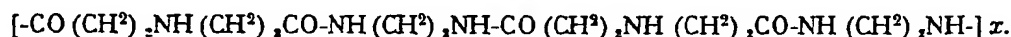
Des amines polyvinyliques peuvent être obtenues par saponification de succinimide vinylique polymère ou de phthalimide vinylique polymère au moyen d'hydrazine hydratée, en opérant suivant la méthode préconisée par Reynolds (voir à ce sujet J. Am. Chem. Soc. 69-4, p. 911).

Des polyesters basiques peuvent être préparés à partir d'isocyanate-polyesters, par l'action de di-ou polyamines.

Pour la mise en œuvre du procédé de la présente invention conviennent en outre tous les composés à poids moléculaire élevé dans lesquels des atomes d'halogène peuvent être échangés contre des groupes amino, par exemple des polyisobutylènes chlorés, des hydrocarbures de paraffine chlorés renfermant environ 12 à 20 atomes de carbone.

Une autre catégorie de composés utilisables conformément à la présente invention sont les polyimines, à savoir des composés comportant des groupes imino dans leur chaîne et accessibles par des procédés divers. La polyéthylène-imine, par exemple, s'obtient par polymérisation d'éthylène-imine. Par condensation de chlorure d'éthylène avec de l'ammoniaque on arrive à des polyimines similaires.

Comme liants sont envisagés en outre des polyamides basiques. Ils peuvent être obtenus par réaction d'acides di- ou polycarboxyliques contenant des groupes imino ou de leurs esters sur des di- ou polyamines ou par action de di- ou polyamines contenant des groupes imino sur des acides di- ou polycarboxyliques ou leurs esters. Comme exemple du principe de réaction mentionné en premier lieu est cité le produit de condensation obtenu à partir d'acide iminodipropionique et d'éthylène-diamine et répondant à la formule :



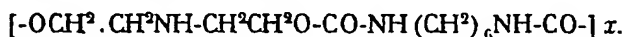
Pour le deuxième principe de synthèse est cité, à titre d'exemple, le produit de réaction

obtenu à partir d'ester d'acide oxalique et de diéthylène-triamine :



De manière analogue s'emploient, en accord avec l'invention, des polyuréthanes basiques tels qu'ils s'obtiennent, par exemple, à partir

de N-acétyl-diéthanamine et d'hexa-méthylène-diisocyanate avec scission subséquente du groupe acétyle :



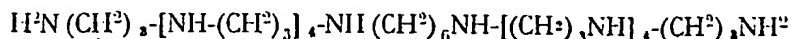
Des composés à longue chaîne et contenant des groupes imino peuvent également être préparés par enchaînement de polyamines à poids molé-

culaire élevé. C'est ainsi que des composés polybasiques, obtenus par fixation graduelle d'amines bifonctionnelles sur l'acrylonitrile et par hydro-

génération subséquente, peuvent être allongés pour former des composés à longue chaîne par réaction avec des diisocyanates, des acides dicarboxyliques, des dichlorures, des diacryloamides, etc.

L'hexaméthylène-diamine, par exemple, est fixée bilatéralement sur l'acrylonitrile et hydro-

généée ensuite. La fixation du produit de réaction sur une autre molécule d'acrylonitrile et l'hydrogénation subséquente sont répétées autant de fois qu'il est nécessaire pour obtenir le produit final répondant à la formule :



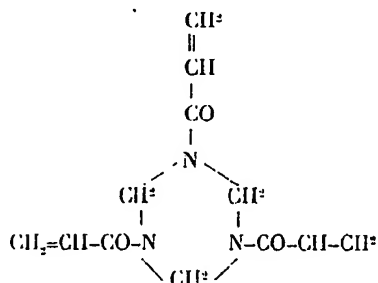
susceptible d'être allongé davantage, par exemple, par réaction ultérieure avec l'un des composés bifonctionnels suivants :

a. Chlorure d'oxalyle, esters oxalacétique ou produits similaires;

b. Diisocyanates, par exemple l'hexanediisocyanate;

c. Diacryloamides, par exemple, la N-méthyl-dipropylène-triamine-diacryloamide.

On arrive également à des polymères basiques utilisables en accord avec l'invention en faisant réagir des composés polybasiques avec des composés trifonctionnels, tels que la spermine ( $\omega$ ,  $\omega'$ -diaminodipropyldiaminobutane) ou avec le produit de réaction trimère obtenu à partir de formaldéhyde et d'acrylonitrile (triacryloformal) et supposé de répondre à la formule de constitution :



Comme liants basiques entrent en outre en considération les composés suivants : des polysaccharides basiques, par exemple celles connues sous le nom de cellulose aminée, des produits d'addition d'éthylène-imine et de cellulose, des matières albumineuses hydrolysées, par exemple de la colle, de la caséine ou de la gélatine hydrolysées, ou aminolysées au moyen de polyamines.

D'autres polyamines monomères susceptibles de servir comme liants sont : le produit de réaction d'épichlorhydrine et d'ammoniaque, les produits résultant de l'hydrogénation de composés obtenus par action de pentaérrithrite sur quatre molécules d'acrylonitrile, d'acroléine et d'ammoniaque ou d'amines, le produit de réaction de l'acétal de chloroacétaldéhyde et d'ammoniaque, les produits de réaction d'ester glycérol-trisulfurique et d'ammoniaque, les polyamines obtenues à partir de di-ou triallylamine, d'ammoniaque et de sodium, etc.

Les liants peuvent être employés sous la forme de bases en solution aqueuse ou en majeure partie aqueuse. Cependant, on utilisera de préférence les solutions aqueuses de leurs sels afin d'empêcher une altération de la stabilité des solutions de traitement (pâtes d'impres-sion, pâtes de foulardage, solutions d'imprégnation, etc.) due à la réaction prématurée des bases avec les composés polyfonctionnels. Comme sels conviennent plus spécialement les sels d'acide volatils, parce que ceux-ci s'échappent au cours du séchage des textiles imprégnés, le processus de réticulation s'opérant aussitôt après. On peut aussi avoir recours à des acides non volatils, lorsque les groupes basiques sont mis en liberté au moyen d'un traitement ultérieur par des alcalis, et cela surtout au cas où un tel traitement s'impose au cours des procédés de finissage.

Comme agents polyfonctionnels provoquant la réticulation conviennent tous les composés qui contiennent au moins deux radicaux aptes à réagir avec des groupes amino ou imino. Des composés appropriés sont par exemple les agents connus sous le nom de « formateurs de polyisocyanate ». Par le terme formateurs de polyisocyanate on entend désigner des composés susceptibles de réagir à la manière des isocyanates polyfonctionnels à des températures élevées (voir à ce sujet le brevet français 876.285). A titre d'exemple sont indiqués les produits d'addition de 1 mol d'un diisocyanate à 2 molécules d'une 1.3-dicétone ou d'un 1.3-cétone-ester, tel que l'ester acétylacétique ou l'ester d'acide maléique. Particulièrement appropriés sont les produits d'addition de bisulfites et d'isocyanates polyfonctionnels qui offrent l'avantage d'être hydrosolubles. D'autres agents à action réticulante sont des acides polyfonctionnels, tels que l'acide adipique, et des produits de condensation de l'acide phénoxy-acétique avec de la formaldéhyde. A la place des acides peuvent être employés leurs esters polyfonctionnels à bas poids moléculaire ainsi que des hauts polymères. On peut citer comme exemples de la première catégorie de composés l'ester triphénylique d'acide méthane-tricarboxylique et l'ester diphenylique d'acide N-cyano-imino-dicarboxylique. Comme exemples du deuxième type de

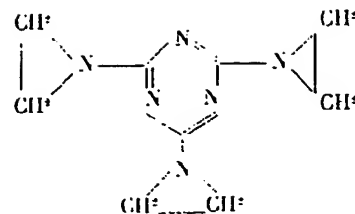
composés sont indiqués les esters d'acide polyacrylique et leurs dérivés. En plus de cela peuvent être citées des aldéhydes polyfonctionnelles, telles que le glyoxal et la dialdéhyde chloromaleïque.

Des agents à action réticulante convenant particulièrement au but envisagé sont des composés renfermant plusieurs doubles liaisons capables de réagir et sur lesquelles peuvent se fixer des groupes amino ou imino basiques, comme par exemple le triacryloformal cité plus haut. Sont également compris dans le cadre de la présente invention la formaldéhyde et ses différents polymères modifiés ou des composés aptes à céder de la formaldéhyde, entre autres par exemple la rongalite déployant une action réticulante particulièrement efficace lors du vaporisage en milieu neutre ou faiblement alcalin.

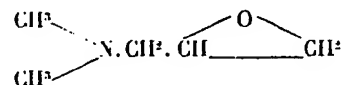
Les composés polyfonctionnels peuvent aussi contenir des groupes fonctionnels différents, comme par exemple l'acroléine qui comporte une liaison non saturée et un groupe aldéhyde. On peut aussi utiliser des dérivés de l'acroléine, tels que l'acroléine trimère, des acétals de l'acroléine avec des sucres, des dérivés polyfonctionnels cycliques d'acroléine. En outre, peuvent être cités comme agents provoquant la réticulation : le chlorure cyanurique, le produit de réaction obtenu à partir de 1 molécule de chlorure cyanurique et de 3 molécules d'éthylèneimine et répondant à la formule suivante :

*Voir formule colonne suivante.*

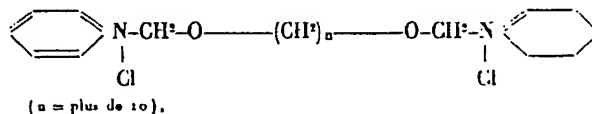
le produit de réaction de triacryloformal et de



2 ou 3 molécules d'éthylèneimine, les produits de réaction obtenus à partir de dichlorures d'esters phosphoriques alcoylés et d'éthylèneimine, les produits de réaction de disulfochlorures et d'éthylèneimine, par exemple, à partir de m-phénylène-disulfochlorure et 2 molécules d'éthylèneimine, l'éther bis-époxypropylique, les polyesters acides obtenus à partir de 3 molécules d'anhydride maléique et de 1 molécule de glycérol, l'hexaméthylol-mélatine (Helv. Chim. Act. 24/316 E), le produit de réaction de novolques avec de l'épichlorhydrine, des produits de réaction solubles de dicyanodiamide avec de la formaldéhyde (brevet allemand 671.704), des composés quaternaires obtenus à partir d'ester glycérol-chloroacétique et de 3 molécules du produit d'addition d'épichlorhydrine et de diméthylamine répondant à la formule :



des composés obtenus à partir de dialcools à longue chaîne, de formaldéhyde et de chlorure de pyridinium et répondant à la formule suivante :



l'amide d'acide polyméthylol-polyacrylique et l'allylamidon.

Le procédé objet de l'invention peut être exécuté de différentes manières. Dans l'impression avec des pigments colorants, la solution fortement visqueuse du liant, par exemple le sel de polyéthylèneimine avec de l'acide acétique, est de préférence délayée avec le pigment colorant. D'autre part, on peut aussi délayer d'abord la solution aqueuse de la base libre — à condition que celle-ci soit suffisamment soluble — avec la pâte du pigment colorant, neutraliser le mélange avec de l'acide et ajouter ensuite l'agent provoquant la réticulation. Si l'on désire obtenir une pâte d'impression particulièrement stable, il y a avantage de choisir un agent à action réti-

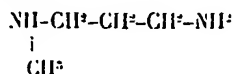
culante difficilement soluble qui est employé à l'état finement dispersé afin qu'il ne puisse réagir sur le liant qu'une fois appliqué sur la fibre.

Le procédé suivant l'invention peut servir aux buts les plus variés et convient plus spécialement pour fixer des pigments sur des produits textiles, de nature organique ou inorganique, pour apprêter et rendre hydrophobe, le tissu et pour empêcher qu'il s'éraïlle, ainsi que pour l'encollage de papiers et tissus.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention sans toutefois la limiter; les parties se rapportent aux poids.

*Exemple 1.*— Un copolymère contenant 90 parties de styrène et 10 parties d'acrylofluorure et

dissous dans 100 parties de benzène est ajoutée, goutte à goutte, à une solution de 30 parties de méthylpropylène-diamine.



dans 100 parties de butanol. Une fois la réaction accomplie, la solution est distillée au moyen de la vapeur d'eau, le résidu est lavé à l'eau, précipité au moyen de la lessive de soude caustique dans une solution rendue acide à l'acide acétique, lavé ensuite et séché. La substance ainsi préparée contient environ deux pour cent d'azote basique qui peut être déterminé par titrage. Elle se dissout dans de l'acide acétique dilué en donnant une faible opalescence.

Une pâte d'impression contenant :

250 parties d'un épaississant d'adragante 65:1000;

400 parties d'une solution à 20 % faiblement acide à l'acide acétique du polystyrène basique;

200 parties d'une pâte de pigment colorant à 20 %;

20 parties de triacryloformal;

130 parties d'eau

est imprimée sur un tissu de coton. Après impression, on fait sécher à 100° C. Le dessin imprimé possède d'excellentes propriétés de solidité.

*Exemple 2.*— Une feuille de papier non encollée est immergée dans une solution à 20 % de l'acétate du polystyrène basique, préparé à l'exemple 1 contenant 20 % de triacryloformal (rapporté au poids du polystyrène basique) comme agent provoquant la réticulation, essorée et séchée à 80° C. Grâce à ce traitement, la feuille de papier résiste parfaitement à l'encre et l'encre ne s'écoule pas sur le papier.

*Exemple 3.*— 160 parties d'un polyester préparé à partir d'acide adipique et de glycol d'éthylène et présentant un indice OH de 62 et un indice d'acide de 0,6, sont déshydratées à 130° C sous vide et additionnées à 100° C de 30 parties d'hexanediiisocyanate. Après avoir agité pendant une heure (la teneur en NCO est de 3,96 % comme calculé), la solution est diluée avec 160 parties de chloroforme et additionnée de 17 parties de méthyl-propylènediamine dans 100 parties de chloroforme. Ensuite le solvant est éliminé par distillation et le résidu contenant environ 1,5 % d'azote basique, susceptible d'être déterminé par titrage, est dissous dans de l'eau et la quantité calculée d'acide acétique pour en former une pâte à 40 %.

Sur un tissu de coton est appliquée une pâte d'impression composée de :

350 parties d'épaississant d'adragante 65 : 1000;

250 parties d'une solution à 40 % faiblement acide à l'acide acétique du polyester basique;

200 parties d'une pâte de pigment colorant à 20 %;

20 parties de triacryloformal et

230 parties d'eau.

Après impression, on fait sécher à 120° C. Le dessin imprimé ainsi obtenu est solide à la lumière et au lavage et le matériau présente un toucher souple.

*Exemple 4.*— 70 parties de vinylsuccinimide (point de fusion 42° C) obtenu par fixation de succinimide sur l'acétylène, sont mélangées à 0,5 % de peroxyde de benzoyle et polymérisées à 100° C, en refroidissant. Le polymère cassant faiblement coloré en jaune est chauffé pendant dix-huit heures à 120° C avec 200 parties d'hydrazine hydratée, précipité ensuite et lavé à l'alcool. Le composé polybasique obtenu est dilué avec la quantité calculée d'acide acétique pour obtenir une solution visqueuse à 10 %.

Sur un tissu de coton est appliquée une pâte d'impression composée de :

200 parties d'épaississant d'adragante 65: 1000;

300 parties d'une solution à 10 % de l'acétate de la polyvinylamine ci-dessus préparée;

250 parties d'une pâte de pigment colorant à 20 %;

60 parties de triacryloformal et

190 parties d'eau.

Une fois l'impression accomplie, le matériel imprimé est chauffé pendant 15 minutes à 100° C. Le dessin imprimé ainsi obtenu est solide à la lumière et au lavage.

*Exemple 5.*— Une polyamine obtenue par réaction de polyisobutylène chloré (teneur en chlore 26 %) avec de l'ammoniaque, sous pression, et contenant environ 2 % d'azote basique, est dissoute dans de l'acide acétique dilué et additionnée de 12 % de triacryloformal (proportion rapportée au poids de la polyamine). La pâte obtenue est plaquée sur un tissu de schappe artificielle. Après essorage, le matériel est séché à 80° C. Le tissu ainsi traité peut être teint en nuances bleues corsées avec 3 % de «Bleu solide pour laine BL» (Schultz Farbstoff-tabellen n° 974).

*Exemple 6.*— 50 parties de polyacrylonitrile sont chauffées avec 500 parties d'éthylènediamine à 120° C pendant trois heures, jusqu'à ce qu'on obtienne une solution claire. Après avoir éliminé le solvant par distillation et épuisé le résidu par lavage avec de l'acétone, le produit de réaction basique est dissous dans de l'acide

acétique dilué et délayé dans une pâte à papier contenant 5 % de papier (proportion rapportée au poids sec). Ensuite on ajoute lentement une solution à 30 % de glyoxal, jusqu'à ce que la quantité de glyoxal (100 %) atteigne 10 % du poids de la polyamine. La pâte à papier est essorée sur un tamis et traitée de la manière usuelle pour en faire du papier. La fixation de la polyamine ajoutée se fait au cours du chauffage sur la calandre. La feuille de papier obtenue est douée d'une solidité à l'eau notablement accrue par rapport à la feuille non traitée.

*Exemple 7.* — Un tissu de coton est imprimé avec une pâte d'impression préparée comme suit : 50 parties de polyéthylène-imine (50 %) sont complétées à 200 parties par dilution avec de l'eau. 200 parties de « Brun Indanthrène BR » (voir Schultz Farbstofftabellen n° 1227) (pâte de pigment colorant à 20 %) sont délayées dans cette solution et diluées avec 400 parties d'eau. Ensuite on ajoute 75 parties d'acide acétique à 50 % et 65 parties du produit de réaction de bisulfite de potassium et d'hexanediiisocyanate, ou bien, à sa place, 60 parties de formaldéhyde à 30 %.

Après impression, le matériel est brièvement séché et chauffé durant cinq minutes à 100° C. On obtient ainsi une impression brune douée d'excellentes propriétés de solidité générales.

*Exemple 8.* — 15 parties de polyéthylène-imine sont dissoutes dans 45 parties d'eau chaude. 30 parties d'épaississant d'adragante (65 : 1000) sont délayées dans la solution et le tout est porté à 500 parties par dilution avec de l'eau. 10 parties de « Bleu héliogène B » (voir Schultz Farbstofftabellen 7<sup>e</sup>, édition, 2<sup>e</sup> supplément, p. 195) (pâte de pigment colorant à 20 %) sont mélangées avec 470 parties d'eau et ajoutées à la solution. Ensuite on ajoute 25 parties d'acide acétique à 50 % et 25 parties de triacryloformal. Un tissu de coton est teint avec ce mélange de foulardage, séché et chauffé pendant cinq minutes à 100° C. On obtient une teinture très unie et douée d'excellentes propriétés de solidité générales.

*Exemple 9.* — Un tissu de coton est imprimé avec : 50 parties de polyéthylène-imine à 50 % dissoutes dans 150 parties d'eau, 50 parties de cellulose méthylée, 200 parties de « Jaune Hansa G pâte », à 20 % (voir Schultz Farbstofftabellen n° 84), 100 parties d'eau, 75 parties d'acide acétique à 50 %, 60 parties d'acétate de sodium dissoutes dans 120 parties d'eau, 130 parties d'oxyde de zinc 1:1 et 65 parties du produit de réaction de bisulfite de potassium et d'hexanediiisocyanate.

Une fois l'impression accomplie, le tissu est brièvement séché et chauffé pendant cinq

minutes à 100° C. Le matériel est ensuite passé dans une liqueur de foulardage contenant :

85 parties de chlorhydrate d'aniline;  
40 parties d'épaississant d'adragante 65:  
1000;

5 parties d'huile d'aniline;

220 parties d'eau;

54 parties de ferrocyanure de potassium dissoutes dans 200 parties d'eau;

30 parties de chlorate de sodium dissoutes dans 320 parties d'eau.

Après foulardage, le matériel est séché, vaporisé au Mather-Platt et oxydé pendant une minute et demie à 50° C avec 3 grammes de bichromate de potassium et 2 grammes de soude par litre. Ensuite le matériel est rincé et savonné bouillant. On obtient ainsi une réserve colorée sous noir d'aniline douée d'excellentes propriétés de solidité.

*Exemple 10.* — On prépare une solution qui contient par litre : 50 grammes de l'acétate du produit d'addition obtenu par fixation de trois molécules  $\omega,\omega'$ -diaminodipropylènediaminobutane (spermine)  $H^2N-(CH^2)_3NH(CH^2)_3NH(CH^2)_3NH^2$  sur le produit de réaction d'acrylonitrile et de formaldéhyde (triacryloformal), 58 parties de glyoxal (30 %) ou 45 parties de triacryloformal (dissoutes dans un mélange d'eau et d'acétone). Un tissu de verre est imprégné avec cette solution, essoré et chauffé pendant dix minutes à 150° C. Le tissu est ensuite teint en solution acide à l'acide acétique avec 1 % de « Bleu solide pour laine BL » (voir Schultz Farbstofftabellen 1931, volume 1, n° 974). On obtient une teinture corsée bleu-rougeâtre douée d'une excellente solidité à l'eau.

*Exemple 11.* — Un tissu de coton est imprimé avec une pâte d'impression contenant :

150 parties d'une polyamide basique obtenue à partir d'ester diéthylique d'acide oxalique et de dipropylènetriamine;

170 parties d'acide acétique à 30 %;

90 parties d'eau;

200 parties d'une pâte de pigment colorant à 20 %;

350 parties d'épaississant d'adragante et 40 parties de triacryloformal.

Après impression, le tissu est séché et chauffé pendant cinq minutes à 100° C. On obtient une impression douée d'excellentes propriétés de solidité générales.

*Exemple 12.* — Un fil de coton est passé par un bain ayant la composition décrite à l'exemple 4. Après essorage, il est séché et chauffé pendant dix minutes à 100° C. On obtient un excellent effet d'encollage résistant à l'eau et convenant plus spécialement pour l'article à tisser sur métier.

*Exemple 13.* — Un tissu est foulardé avec une solution composée comme suit :

200 parties d'une polyamide basique obtenue à partir d'acide iminodipropionique et d'éthylène-diamine (solution à 50 % de l'acétate dans de l'eau);

50 parties de formaldéhyde à 30 % ou 35 parties de triacryloformal;

750 parties d'eau.

Après foulardage, le matériau est séché et chauffé pendant une demi-heure à 100° C. On obtient ainsi un apprêt résistant au lavage.

*Exemple 14.* — Une pâte d'impression composée de :

50 parties de polyéthylène-imine à 50 % dissoutes dans 150 parties d'eau et neutralisées avec de l'acide acétique;

100 parties de « bleu héliogène » (pâte à 20 %);

150 parties de rongalite C, et complétée à 1.000 parties par addition d'eau, est imprimée sur un tissu de coton auquel on a donné un fond de « cotonerol AB extra ». Après impression, le tissu est brièvement séché et traité pendant cinq minutes par de la vapeur saturée dans un vaporisateur à marche rapide. La réticulation est produite par la formaldéhyde issue de la rongalite. Ensuite le tissu est rincé et séché. On obtient, par ce procédé, des impressions par ronçage solides à la lumière.

*Exemple 15.* — Une réserve colorée plastique sous « bleu variamine », résistant au lavage, est obtenue en procédant comme suit :

a. Piéter un tissu avec 12 parties, par litre, d'anilide d'acide o-hydroxy- $\beta$ -naphtoïque sur un foulard à deux rouleaux et sécher.

b. Imprimer avec :

350 parties d'épaississant d'adragante (65 : 1.000);

50 parties de polyéthylène-imine à 50 % dissoutes dans 150 parties d'eau;

200 parties d'une pâte de pigment colorant à 20 %;

65 parties du produit d'addition d'hexaméthylène-diisocyanate et de bisulfite de potassium;

100 parties d'acide lactique;

110 parties d'eau, .

et sécher.

c. Développer avec 20 grammes, par litre, du chlorhydrate du composé diazoïque à partir de 4-amino-4'-méthoxydiphénylamine par un seul passage sur le foulard, aérer brièvement et faire passer le tissu dans un bain chaud contenant 10 grammes, par litre, de bisulfite de sodium. Après rinçage, savonner à chaud en bain alcalin au carbonate de soude, rincer de nouveau et sécher. La fixation du pigment colorant se fait en partie par séchage et en partie dans le bain de savon alcalin.

#### RÉSUMÉ.

La présente invention a pour objet :

1° Procédé pour la production de revêtements insolubles sur des produits textiles, consistant à appliquer sur ces derniers, à l'aide d'une pâte d'impression ou solution de foulardage, des composés à poids moléculaire élevé contenant des groupes amino ou imino et solubles dans l'eau comme tels ou sous forme de leurs sels, et à provoquer ensuite la réticulation au moyen de composés polyfonctionnels aptes à réagir avec des groupes basiques;

2° Mode de réalisation du procédé suivant 1°, caractérisé par le fait que l'on utilise les sels des composés basiques avec des acides organiques volatils s'échappant au cours du séchage et provoquant la réticulation par la mise en liberté des groupes basiques;

3° Pâte d'impression comprenant un liant comportant une pluralité de groupes contenant de l'azote basique relié à au moins un atome d'hydrogène, et un agent provoquant la réticulation renfermant une pluralité de radicaux aptes à réagir sur les atomes d'hydrogène reliés aux atomes d'azote.

Société dite : FARBENFABRIKEN BAYER.

Par procuration :

G. BEAU DE LONÉME, André ARMENGAUD et G. HOUSSARD.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**